

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-006287

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
C09K 11/06

(21)Application number : 2003-090803

(71)Applicant : KONICA MINOLTA HOLDINGS INC

(22)Date of filing : 28.03.2003

(72)Inventor : OSHIYAMA TOMOHIRO
YAMADA TAKETOSHI
KITA HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 2002110303 Priority date : 12.04.2002 Priority country : JP

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent(EL) device excellent in emission luminance and having a long service life.

SOLUTION: This organic EL device has: a hole transporting layer; a luminescent layer containing a host compound and a phosphorescent compound; a hole blocking layer; and an electron transporting layer. The EL device is characterized by that, when it is assumed that the difference between the energy level of LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) of the hole block layer and that of LUMO of the luminescent layer, and the difference between the energy level of HUMO (Highest Unoccupied Molecular Orbital) of the hole block layer and that of HUMO of the luminescent layer are c (eV) and d (eV), respectively, their relationship should satisfy $c < d$; the band gap of the host compound is 3.3-5.0 eV; and the molecular weight of the host compound is 500 or above.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-6287

(P2004-6287A)

(43) 公開日 平成16年1月8日 (2004. 1. 8)

(51) Int. Cl. ⁷

H05B 33/14

C09K 11/06

F 1

H05B 33/14

C09K 11/06 660

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2003-90803 (P2003-90803)
 (22) 出願日 平成15年3月28日 (2003. 3. 28)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-110303 (P2002-110303)
 (32) 優先日 平成14年4月12日 (2002. 4. 12)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000001270
 コニカミノルタホールディングス株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
 (72) 発明者 押山 智寛
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
 社内
 (72) 発明者 山田 岳俊
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
 社内
 (72) 発明者 北 弘志
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
 社内
 Fターム (参考) 3K007 AB02 AB11 DB03

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、発光輝度に優れ、かつ長寿命な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【解決手段】 正孔輸送層、ホスト化合物及びリン光性化合物を含有する発光層、正孔ブロック層、及び電子輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該正孔ブロック層のLUMO (最低空分子軌道) のエネルギー準位と該発光層のLUMOのエネルギー準位との差をc (eV)、該正孔ブロック層のHOMO (最高被占分子軌道) のエネルギー準位と該発光層のHOMOのエネルギー準位との差をd (eV) とした時にc<dの関係にあり、かつ該ホスト化合物のバンドギャップが3.3 eV以上、5.0 eV以下で、該ホスト化合物の分子量が500以上であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正孔輸送層、ホスト化合物及びリン光性化合物を含有する発光層、正孔ブロック層、及び電子輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該正孔ブロック層のLUMO（最低空分子軌道）のエネルギー準位と該発光層のLUMOのエネルギー準位との差を c （eV）、該正孔ブロック層のHOMO（最高被占分子軌道）のエネルギー準位と該発光層のHOMOのエネルギー準位との差を d （eV）とした時に $c < d$ の関係にあり、かつ該ホスト化合物のバンドギャップが3.3 eV以上、5.0 eV以下で、該ホスト化合物の分子量が500以上であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項 2】

正孔輸送層、ホスト化合物及びリン光性化合物を含有する発光層、正孔ブロック層、及び電子輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該正孔ブロック層のLUMO（最低空分子軌道）のエネルギー準位と該発光層のLUMOのエネルギー準位との差を c （eV）、該正孔ブロック層のHOMO（最高被占分子軌道）のエネルギー準位と該発光層のHOMOのエネルギー準位との差を d （eV）とした時に $c < d$ の関係にあり、かつ正孔輸送材料の炭素原子数、窒素原子数をそれぞれC、Nとした時に (N/C) が0.05以上、0.10以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】

前記 c と d の比 (c/d) が、 $0.0 < c/d \leq 0.4$ の関係であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【請求項 4】

正孔輸送層、ホスト化合物及びリン光性化合物を含有する発光層、正孔ブロック層、及び電子輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層のLUMOのエネルギー準位と該正孔輸送層のLUMOのエネルギー準位との差を a （eV）、該発光層のHOMOのエネルギー準位と正孔輸送層のHOMOのエネルギー準位と差を b （eV）とした時に $a > b$ の関係にあることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

前記 a 、 b が、 $a \geq b + 0.2$ の関係であることを特徴とする請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項 6】

前記リン光性化合物が、イリジウム錯体であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

前記リン光性化合物が、オスミウム錯体又は白金錯体であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ELとも略記する）素子に関するものであり、詳しくは、発光輝度に優れ、長寿命な有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は、平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要であ

50

る。有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・リン光）を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、さらに、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0003】

しかしながら、今後の実用化に向けた有機EL素子においては、さらに低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子の開発が望まれている。

【0004】

特許第3093796号では、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体又はトリスチリルアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドーブし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成している。

【0005】

また、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーブした有機発光層を有する素子（特開昭63-264692号公報）、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーブした有機発光層を有する素子（特開平3-255190号公報）が知られている。

【0006】

以上のように、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が1:3であるため、発光性励起種の生成確率が25%であることと、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し量子効率（ η_{ext} ）の限界は5%とされている。ところが、プリンストン大より、励起三重項からのリン光発光を用いる有機EL素子の報告（M. A. Baldo et al., nature, 395巻、151～154ページ（1998年））がなされて以来、室温でリン光を示す材料の研究が活発になってきている（例えば、M. A. Baldo et al., nature, 403巻、17号、750～753ページ（2000年）、米国特許第6,097,147号など）。励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が100%となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が4倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られ照明用にも応用可能であり、現在注目されている。

【0007】

一方、有機EL素子の発光輝度と発光寿命の向上のために、発光層と陰極の間に、発光層からの正孔の移動を制限する正孔ブロック層を設けることが提案されている。この正孔ブロック層により、正孔を発光層中に効率よく蓄積できることにより、電子との再結合確率を向上させ、発光の高効率化を達成することができる。正孔ブロック材料としては、フェナントロリン誘導体やトリアゾール誘導体の単独使用が有効であると報告されている（例えば、特許文献1、2参照）。また、特開2001-284056では、特定のアルミニウム錯体を正孔ブロック層に使用して、長寿命な有機EL素子を実現している。このように、正孔ブロック層の導入により、リン光性化合物を使用した有機EL素子では、赤色、緑色では内部量子効率としてほぼ100%、寿命についても2万時間が達成されたことが報告（例えば、非特許文献1参照。）されているが、発光輝度については、まだ改善の余地が残っている。

【0008】

一方、青～青緑色のリン光性化合物をドーバントとして用いた場合、CBPのようなカルバゾール誘導体をホスト化合物として使用した例（例えば、非特許文献2参照。）があるが、その外部取り出し量子効率は6%であり、リン光性化合物を使用している割には不十分な結果である。

【0009】

【特許文献1】

特開平8-109373号公報（特許請求の範囲）

10

20

30

40

50

【0010】

【特許文献2】

特開平10-233284号公報 (特許請求の範囲)

【0011】

【非特許文献1】

第62回応用物理学会学術講演会予稿集12-a-M7、パイオニア技術情報誌、第11巻、第1号

【0012】

【非特許文献2】

第62回応用物理学会学術講演会予稿集12-a-M8、安達らによるApp. Phys. Lett., 第79巻、2082ページ

10

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を鑑みなされたものであり、その目的は、発光輝度に優れ、長寿命な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0015】

1. 正孔輸送層、ホスト化合物及びリン光性化合物を含有する発光層、正孔ブロック層、及び電子輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該正孔ブロック層のLUMO (最低空分子軌道) のエネルギー準位と該発光層のLUMOのエネルギー準位との差を c (eV)、該正孔ブロック層のHOMO (最高被占分子軌道) のエネルギー準位と該発光層のHOMOのエネルギー準位との差を d (eV) とした時に $c < d$ の関係にあり、かつ該ホスト化合物のバンドギャップが3.3 eV以上、5.0 eV以下で、該ホスト化合物の分子量が500以上であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。 20

【0016】

2. 正孔輸送層、ホスト化合物及びリン光性化合物を含有する発光層、正孔ブロック層、及び電子輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該正孔ブロック層のLUMO (最低空分子軌道) のエネルギー準位と該発光層のLUMOのエネルギー準位との差を c (eV)、該正孔ブロック層のHOMO (最高被占分子軌道) のエネルギー準位と該発光層のHOMOのエネルギー準位との差を d (eV) とした時に $c < d$ の関係にあり、かつ正孔輸送材料の炭素原子数、窒素原子数をそれぞれ C 、 N とした時に (N/C) が0.05以上、0.10以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。 30

【0017】

3. 前記 c と d の比 (c/d) が、 $0.0 < c/d \leq 0.4$ の関係であることを特徴とする前記1又は2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0018】

4. 正孔輸送層、ホスト化合物及びリン光性化合物を含有する発光層、正孔ブロック層、及び電子輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層のLUMOのエネルギー準位と該正孔輸送層のLUMOのエネルギー準位との差を a (eV)、該発光層のHOMOのエネルギー準位と正孔輸送層のHOMOのエネルギー準位と差を b (eV) とした時に $a > b$ の関係にあることを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【0019】

5. 前記 a 、 b が、 $a \geq b + 0.2$ の関係であることを特徴とする前記4項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0020】

50

6. 前記リン光性化合物が、イリジウム錯体であることを特徴とする前記1～5項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0021】

7. 前記リン光性化合物が、オスミウム錯体又は白金錯体であることを特徴とする前記1～5項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0022】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明において、リン光性化合物は光励起により2個の電子スピンの平行の状態である励起三重項からの発光が観測される化合物である。ここで、本発明に記載のリン光発光化合物では、蛍光性化合物の励起一重項状態、又は、励起三重項状態からのエネルギー移動で、室温(15～30℃)で励起三重項状態が形成されると考えられている。通常、リン光発光は77Kの低温でしか観測不能と考えられていたが、近年、室温でリン光発光を観測できる化合物が見出されてからは、多くの化合物が、例えば、イリジウム錯体系など重金属錯体を中心に合成検討されている(例えば、S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123巻、4304ページ、2001年)。

【0023】

最近になって注目されている5配位のアルミニウム錯体は、正孔ブロック層に使用されているが、バソクプロインに比べて有機EL素子の発光寿命を著しく改善するものであるが、発光輝度が低下する欠点があった。また、ワイドバンドギャップの有機化合物を使用する有機EL素子では、素子を構成する材料の各々のバンドギャップが十分に最適化されていないと、リン光性化合物をホスト化合物に対して多量に添加しなければその効果が十分に発揮されなかった。

【0024】

そこで、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、有機EL素子のエネルギーバンド構造を最適化することで、再結合領域に正孔と電子が十分に蓄積する構造とすることにより、発光輝度と発光寿命が両立されて良好な性能を示す好ましい結果を得た。

【0025】

本発明について更に詳細に説明する。

本発明でいうバンドギャップとは、化合物のイオン化ポテンシャルと電子親和力の差である。イオン化ポテンシャル及び電子親和力は、真空準位を基準として決定される。イオン化ポテンシャルは、化合物のHOMO(最高被占分子軌道)レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、電子親和力は、真空準位にある電子が物質のLUMO(最低空分子軌道)レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。

【0026】

本発明において、バンドギャップは、例えば、有機化合物をガラス板上に100nmの膜厚で蒸着し、この蒸着膜の吸収スペクトルを測定し、その吸収端の波長Y(nm)をX(eV)に換算して求める。このときに、以下の換算式を使用した。

【0027】

$$X = 1239.8 / Y$$

また、イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定するか、あるいは電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正しても求めることができる。

【0028】

本発明では、有機化合物のイオン化ポテンシャルは、光電子分光法で直接測定する方法を用いる。具体的には、理研計器社製の低エネルギー電子分光装置「Model AC-1」により測定した値とした。

【0029】

また、電子親和力は、バンドギャップの定義式である

$$(\text{バンドギャップ}) = (\text{イオン化ポテンシャル}) - (\text{電子親和力})$$

に従って求めた。

【0030】

本発明では、HOMOのエネルギー準位とイオンポテンシャル、LUMOのエネルギー準位と電子親和力は、それぞれ同義のものと定義する。

【0031】

本発明の有機EL素子では、正孔輸送層、ホスト化合物及びリン光性化合物を含有する発光層、正孔ブロック層、及び電子輸送層を有しており、正孔ブロック層のLUMOのエネルギー準位と発光層のLUMOのエネルギー準位との差を c (eV)、正孔ブロック層のHOMOのエネルギー準位と発光層のHOMOのエネルギー準位との差を d (eV)とした時に $c < d$ の関係にあり、かつホスト化合物のバンドギャップが3.3 eV以上、5.0 eV以下、ホスト化合物の分子量が500以上であることが特徴であり、好ましくは600以上であり、特に好ましくは600~2000である。

10

【0032】

このようなエネルギーバンド構造を有する有機EL材料が積層されることにより、有機EL素子の正孔ブロックの機能が十分に果たされることになり、発光効率の向上に寄与できる。特に、ホスト化合物のバンドギャップが広いために、より短波な青色の発光の効率の向上に寄与できる。更に、分子量が500以上、好ましくは600以上であるため、有機EL素子の熱安定性が高まり、寿命も飛躍的に向上する。

【0033】

更に、本発明の有機EL素子では、正孔輸送層、ホスト化合物及びリン光性化合物を含有する発光層、正孔ブロック層、及び電子輸送層を有しており、正孔ブロック層のLUMOのエネルギー準位と発光層のLUMOのエネルギー準位との差を c (eV)、正孔ブロック層のHOMOのエネルギー準位と発光層のHOMOのエネルギー準位との差を d (eV)とした時に $c < d$ の関係にあり、かつ正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料の炭素原子数、窒素原子数をそれぞれ C 、 N とした時、 (N/C) が0.05以上、0.10以下であることが特徴である。

20

【0034】

このようなエネルギーバンド構造を有する有機EL材料が積層されることにより、有機EL素子の正孔ブロックの機能が十分に果たされることになり、発光効率の向上に寄与できる。また、いくらエネルギーバンド構造が揃っていても、正孔輸送材料のホール移動能が低い場合には、発光の効率には寄与できない。本発明者らは、鋭意検討した結果、正孔輸送材料の (N/C) を特定の範囲に規定することにより、発光効率の向上を実現できることを見だし、本発明に至った次第である。

30

【0035】

本発明の有機EL素子においては、前記 c と d の比 (c/d) が、 $0.0 < (c/d) \leq 0.4$ の範囲にあることが好ましい。 c/d をこの範囲に規定することにより、有機EL素子の正孔ブロックの機能がさらに強化される。

【0036】

本発明の有機EL素子は、正孔輸送層、ホスト化合物及びリン光性化合物を含有する発光層、正孔ブロック層、及び電子輸送層を有しており、有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層のLUMOのエネルギー準位と正孔輸送層のLUMOのエネルギー準位との差を a (eV)、発光層のHOMOのエネルギー準位と正孔輸送層のHOMOのエネルギー準位との差を b (eV)とした時に、 $a > b$ の関係にあることが特徴である。

40

【0037】

更に、 a と b の関係が、 $a \geq b + 0.2$ である場合が好ましい。このようなエネルギーバンド構造の有機EL材料が積層されることにより、有機EL素子の正孔輸送層が、電子ブロックの機能を十分に果たすことができる。

【0038】

本発明において、発光層はホスト化合物とリン光性化合物(発光材料)とを含む。ここで、ホスト化合物の具体例としては、例えば、オリゴアリーレン誘導体、ボロン誘導体、スチリル系誘導体、トリアリールアミン誘導体、キナゾリン誘導体、ピリミジン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアジン誘導体等を挙げることができる。好ましくは、ボロン誘導

50

体またはカルバゾール誘導体である。

【0039】

ここで、本発明に係るリン光性化合物は、具体的に好ましくは、特に、元素の周期律表でVIII属の金属を中心金属とする錯体系化合物である。さらに好ましくは、中心金属がオスミウム、イリジウム又は白金錯体系化合物であり、最も好ましくはイリジウム錯体である。

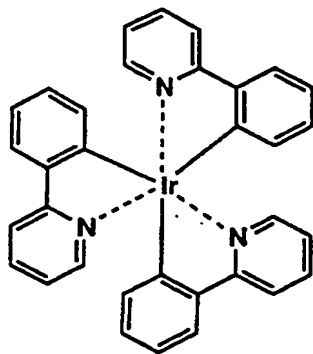
【0040】

以下に、本発明に係るリン光性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

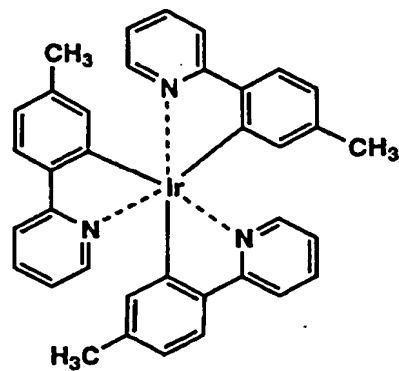
【0041】

【化1】

Ir-1

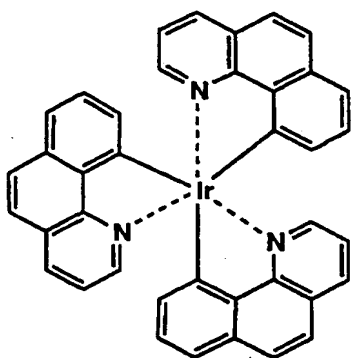


Ir-2

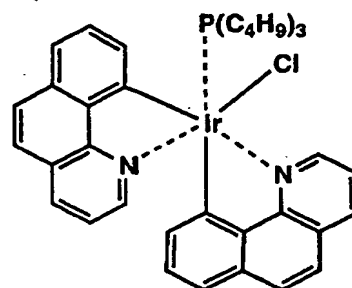


10

Ir-3

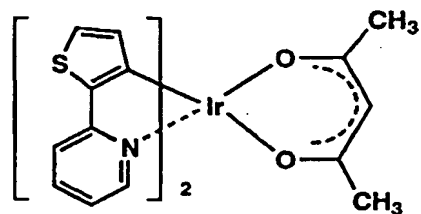


Ir-4

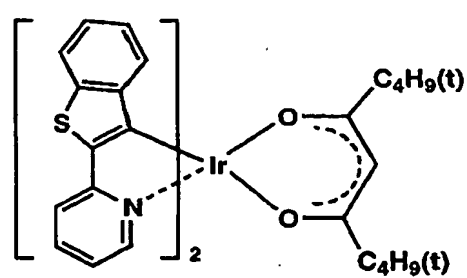


20

Ir-5



Ir-6

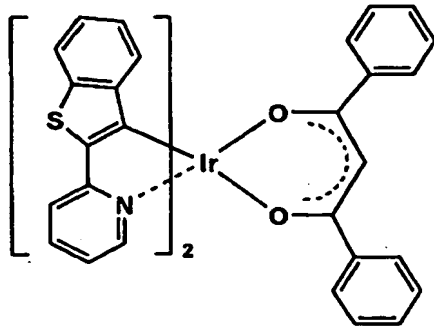


30

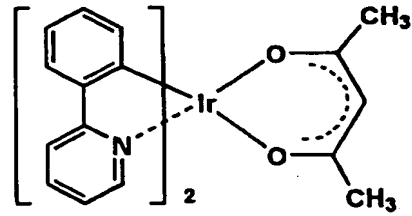
【0042】
【化2】

40

Ir-7

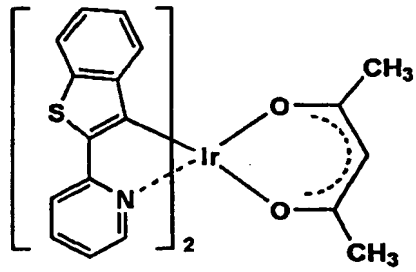


Ir-8

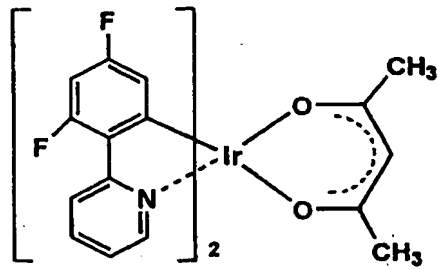


10

Ir-9

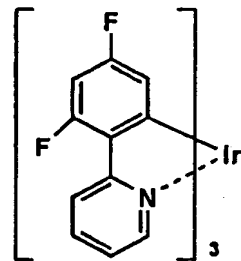


Ir-10

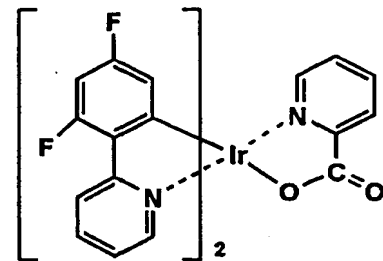


20

Ir-11



Ir-12

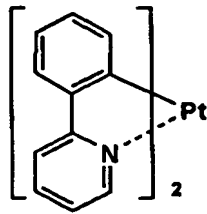


30

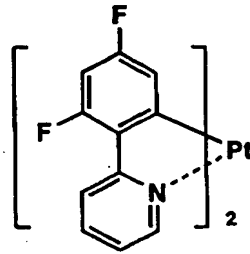
【0043】
【化3】

40

Pt-1

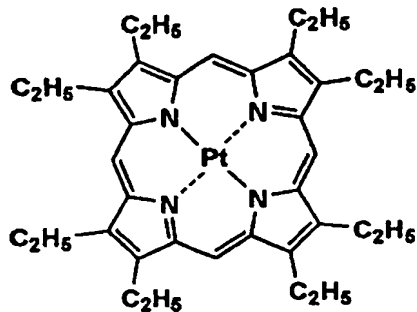


Pt-2



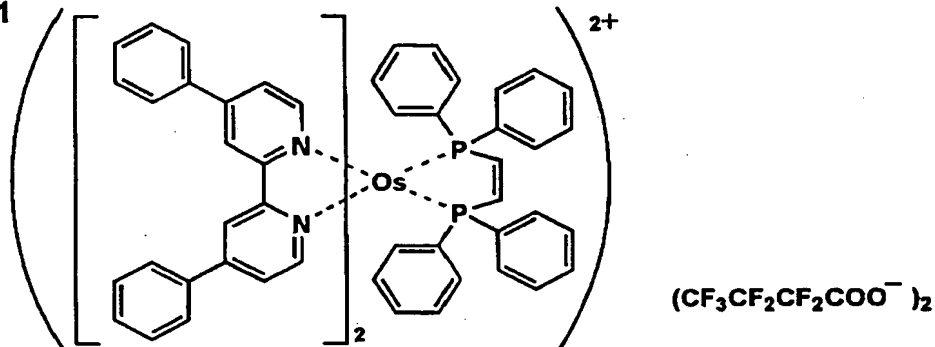
10

Pt-3



20

A-1



30

【0044】

本発明に係るリン光性化合物のホスト化合物に対するドーブ量は、0質量%を超え、30質量%未満であり、好ましくは0.1質量%以上、20質量%以下であり、更に好ましくは6質量%以上、15質量%未満である。

40

【0045】

有機EL素子の各層に使用する材料を、本発明で規定するエネルギーバンドの構成にすることにより、ドーブ量は6質量%未満の低ドーブ領域においても、十分にその効果が発揮されるものである。

【0046】

以下、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の構成要素について説明する。

【0047】

本発明の有機EL素子は、正孔輸送層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層の他、必要に応じ陽極バッファ層及び陰極バッファ層等を有し、陰極と陽極で挟持された構造をとる。

50

【0048】

本発明において、有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明これに限定されるものではない。

【0049】

(i) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極

(ii) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／

電子輸送層／陰極バッファ層／陰極などの構造がある。

【0050】

上記発光層は、電極又は電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であっても良い。発光層の発光材料（例えば、りん光性化合物）は、発光性能の他に、正孔輸送機能や電子輸送機能を併せ持っていても良く、正孔輸送層の正孔輸送材料、正孔ブロック層の正孔ブロック材料、電子輸送層の電子輸送材料の殆どが、発光材料としても使用できる。

【0051】

この発光層は、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、Langmuir-Blodgett法（LB法）などの公知の薄膜形成法により製膜して形成することができる。発光層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmの範囲で選ばれる。この発光層は、発光材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0052】

また、この発光層は、特開昭57-51781号公報に記載されているように、樹脂などの結着材と共に発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については、特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5 nm～5 μmの範囲である。

【0053】

次に正孔輸送層、正孔ブロック層及び電子輸送層について説明する。

正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔輸送層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、そのうえ、発光層に、陰極バッファ層、電子輸送層より注入された電子は、発光層と正孔輸送層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。この正孔輸送層の正孔輸送材料については、本発明で規定する特性を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0054】

上記正孔輸送材料は、正孔の輸送性、電子の障壁性のいずれかを有するものであれば、有機物、無機物のいずれであってもよい。この正孔輸送材料としては、例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、又は導電性高分子オリゴマー、特にチオフエンオリゴマーなどが挙げられる。正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。更に、これらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0055】

また、p型-Si、p型-SiCなどの無機化合物も正孔輸送材料として使用することが

できる。この正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については、特に制限はないが、通常は5 nm~5 μm程度である。この正孔輸送層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0056】

正孔ブロック層は、陽極より注入された正孔の移動を阻止する機能を有し、この正孔ブロック層を電子輸送層と発光層の間に介在させることにより、正孔と電子の再結合確率を高め、発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。正孔ブロック層に用いられる正孔ブロック材料としては、例えば、フェナントロリン誘導体、トリアゾール誘導体、5配位のアルミニウム錯体(BAlq)、オリゴアリーレン誘導体、スチリル系誘導体、キナゾリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、ボロン誘導体等を挙げることができる。好ましくは、フェナントロリン誘導体、オリゴアリーレン誘導体、スチリル系誘導体、キナゾリン誘導体、ボロン誘導体である。

【0057】

電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有し、この電子輸送層を陰極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの電子が発光層に注入される。この電子輸送層に用いられる電子輸送材料の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体などが挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更に、これらの材料を高分子鎖に導入したり、あるいはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0058】

また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq₃)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリーフラロシアニン、メタルフラロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として用いられるジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができ、更に、正孔輸送層と同様に、n型-Si、n型-SiCなどの無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

【0059】

この電子輸送層は、上記化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm~5 μmの範囲で選ばれる。この電子輸送層は、これらの電子輸送材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0060】

さらに、陽極と正孔輸送層の間、及び陰極と電子輸送層との間にはバッファ層(電極界面層)を存在させてもよい。

【0061】

バッファ層とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日 エヌ・ティー

10

20

30

40

50

・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(第123頁～第166頁)に詳細に記載されており、陽極バッファ層と陰極バッファ層とがある。

【0062】

陽極バッファ層は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号等にその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン(エメラルディン)やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

【0063】

陰極バッファ層は、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号等にその詳細が記載されており、具体的には、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウム、酸化リチウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

【0064】

特に、本発明の有機EL素子において、陰極バッファ層が存在した場合、駆動電圧低下や発光効率向上を図ることができ好ましい。

【0065】

上記バッファ層はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1～100nmの範囲が好ましい。

【0066】

次に、有機EL素子の電極について説明する。

有機EL素子の電極は、陰極と陽極からなる。

【0067】

この有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、インジウムチンオキsid (ITO)、SnO₂、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。

【0068】

上記陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状パターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合(100μm以上程度)は、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に、所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10nm～200nmの範囲で選ばれる。

【0069】

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al₂O₃)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al₂O₃)混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。

【0070】

更に、本発明の有機EL素子に用いる陰極としては、アルミニウム合金が好ましく、特に

アルミニウム含有量が90質量%以上100質量%未満であることが好ましく、最も好ましくは95質量%以上100質量%未満である。これにより、有機EL素子の発光寿命や最高到達輝度を非常に向上させることができる。

【0071】

上記陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましく、膜厚は通常10nm \sim 1 μ m、好ましくは50 \sim 200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0072】

本発明の有機EL素子に好ましく用いられる基板は、ガラス、プラスチックなど種類には特に限定はなく、また、透明のものであれば特に制限はない。本発明のエレクトロルミネッセンス素子に好ましく用いられる基板としては、例えば、ガラス、石英、光透過性プラスチックフィルムを挙げることができる。

【0073】

光透過性プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。

【0074】

次に、該有機EL素子を作製する好適な例を説明する。

一例として、前記の陽極／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極からなるEL素子の作製法について説明する。

【0075】

はじめに、適当な基板上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を、1 μ m以下、好ましくは10 \sim 200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に正孔輸送層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層、陰極バッファ層の材料からなる薄膜を形成させる。

【0076】

この有機薄膜層の製膜法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法又はスピンコート法が特に好ましい。更には、層ごとに異なる製膜法を適用しても良い。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50 \sim 450 $^{\circ}$ C、真空度 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ Pa、蒸着速度0.01 \sim 50nm/秒、基板温度-50 \sim 300 $^{\circ}$ C、膜厚5nm \sim 5 μ mの範囲で、目的に応じて適宜選択することが望ましい。

【0077】

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1 μ m以下、好ましくは50 \sim 200nmの範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設け、所望の有機EL素子を得ることができる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きにより、一貫して正孔輸送層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわないが、その際には作業を乾燥不活性ガス雰囲気で行う等の配慮が必要となる。

【0078】

また作製順序を逆にして、陰極、陰極バッファ層、電子輸送層、正孔ブロック層、発光層、正孔輸送層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧5 \sim 40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れ

10

20

30

40

50

ずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0079】

本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとしても良いし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）としても良い。動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は、単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでも良い。また、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

【0080】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれらに限定されるものではない。

【0081】

実施例1

〔有機EL素子の作製〕

（有機EL素子OLED1の作製）

陽極として、ガラス上にITO（インジウムチンオキシド）を厚さ150nmで成膜した基板（NHテクノグラス社製：NA-45）にバターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板を、i-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

【0082】

次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、ITO上に正孔注入層として銅フタロシアニン（CuPc）を10nm、正孔輸送層として α -NPDを30nmの厚さに蒸着した。さらに、CBPの入った加熱ポートと例示化合物Ir-10の入った加熱ポートをそれぞれ独立に通電して、CBPとIr-10の蒸着速度が100:6になるように調節し、30nmの厚さに蒸着して発光層を設けた。

【0083】

次いで、BCの入った加熱ポートに通電、加熱して厚さ10nmの正孔ブロック層を設けた。更に、Alq₃の入った加熱ポートに通電、加熱して膜厚20nmの電子輸送層を設けた。さらに、フッ化リチウムを1nm蒸着し、更に、その上に陰極としてアルミニウムを100nm積層し、比較用の有機EL素子OLED1を作製した。この素子からは、Ir-10による青色の発光が得られた。

【0084】

（有機EL素子OLED2~18の作製）

上記有機EL素子OLED1の作製において、正孔輸送層の化合物である α -NPD、発光層のホスト化合物であるCBP、正孔ブロック層の化合物であるBCを、表1に記載の各化合物に変更した以外は同様にして、有機エレクトロルミネッセンス素子OLED2~18を作製した。

【0085】

（各化合物の特性値の測定）

〈ホスト化合物のバンドギャップの測定〉

上記有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1~18の作製に用いた各ホスト化合物のバンドギャップは、各ホスト化合物をガラス板上に100nmの膜厚で蒸着し、この蒸着膜の吸収スペクトルを測定し、その吸収端の波長Y（nm）より、下式に従ってバンドギャップX（eV）を求め、その値を表1に示す。

【0086】

$$X = 1239.8 / Y$$

〈各化合物のLUMOのエネルギー準位（eV）及びHOMO（最高被占分子軌道）のエ

10

20

30

40

50

エネルギー単位 (eV) >

上記有機エレクトロルミネッセンス素子OLED 1~18の作製に用いた各化合物のLUMOのエネルギー単位 (eV) 及びHOMO (最高被占分子軌道) のエネルギー単位 (eV) を表2に示す。

【0087】

【表1】

有機EL素子 番号	正孔輸送層		発光層のホスト化合物			正孔ブロック層		エネルギー準位差(eV)					備考
	化合物	N/C	化合物	バンドギャップ(eV)	分子量	材料		a	b	c	d	c/d	
1	α -NPD	0.045	CBP	3.1	484	BC		0.6	0.6	0.0	0.4	0.0	比較例
2	α -NPD	0.045	BC	3.5	360	BC		0.6	1.0	0.0	0.0	-	比較例
3	α -NPD	0.045	TAZ	4.0	347	BC		0.1	1.0	0.5	0.0	-	比較例
4	α -NPD	0.045	TCTA	3.2	741	BC		0.4	0.5	0.2	0.5	0.4	比較例
5	HMTD	0.048	CBP	3.1	484	BC		0.8	0.6	0.0	0.4	0.0	比較例
6	HMTD	0.048	TAZ	4.0	347	BC		0.3	1.0	0.5	0.0	-	比較例
7	m-NTDAXA	0.063	化合物2	3.4	1095	化合物6		0.4	0.6	-0.1	0.5	-0.2	本発明
8	TPD2	0.045	化合物2	3.4	1095	BC		0.5	0.3	0.3	0.4	0.75	本発明
9	m-NTDAXA	0.063	化合物2	3.4	1095	化合物1		0.4	0.6	0.0	0.4	0.0	本発明
10	m-NTDAXA	0.063	化合物2	3.4	1095	化合物3		0.4	0.6	-0.1	0.1	-1.0	本発明
11	m-NTDAXA	0.063	化合物2	3.4	1095	BC		0.4	0.6	0.3	0.4	0.75	本発明
12	m-NTDAXA	0.063	化合物4	3.2	858	BC		0.3	0.3	0.4	0.7	0.57	本発明
13	TPD1	0.050	化合物4	3.2	858	BC		0.2	0.1	0.4	0.7	0.57	本発明
14	m-NTDAXA	0.063	TCTA	3.2	741	BC		0.5	0.5	0.2	0.5	0.4	本発明
15	TPD1	0.050	TCTA	3.2	741	BC		0.4	0.3	0.2	0.5	0.4	本発明
16	m-NTDAXA	0.063	CBP	3.1	484	BC		0.7	0.6	0.0	0.4	0.0	本発明
17	TPD1	0.050	CBP	3.1	484	BC		0.6	0.4	0.0	0.4	0.0	本発明
18	TPD1	0.050	CBP	3.1	484	化合物5		0.6	0.4	-0.3	0.5	-0.6	本発明

【0088】

10

20

30

40

50

【表 2】

化合物名	エネルギー準位 (e V)	
	HOMO	LUMO
α -NPD	5.4	2.3
HMTPD	5.4	2.1
m-MTDATA	5.4	2.2
TPD1	5.6	2.3
TPD2	5.7	2.1
CBP	6.0	2.9
BC	6.4	2.9
TAZ	6.4	2.4
TCTA	5.9	2.7
化合物1	6.4	2.6
化合物2	6.0	2.6
化合物3	6.1	2.5
化合物4	5.7	2.5
化合物5	6.5	2.6
化合物6	6.5	2.5
Alq3	5.8	3.1

10

20

【0089】

なお、表1中の各略称の詳細は、以下の通りである。

N/C：正孔輸送材料の窒素原子数 (N) / 炭素原子数 (C)

a：発光層のLUMOのエネルギー準位－正孔輸送層のLUMOのエネルギー準位 (e V)

30

b：発光層のHOMOのエネルギー準位－正孔輸送層のHOMOのエネルギー準位 (e V)

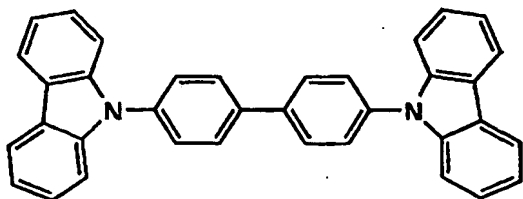
c：正孔ブロック層のLUMOのエネルギー準位－発光層のLUMOのエネルギー準位 (e V)

d：正孔ブロック層のHOMOのエネルギー準位－発光層のHOMOのエネルギー準位 (e V)

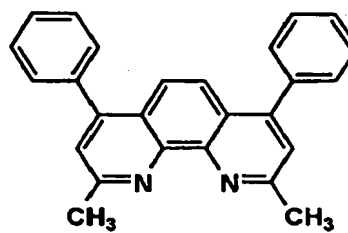
【0090】

【化4】

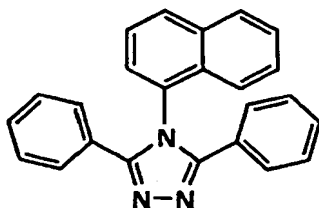
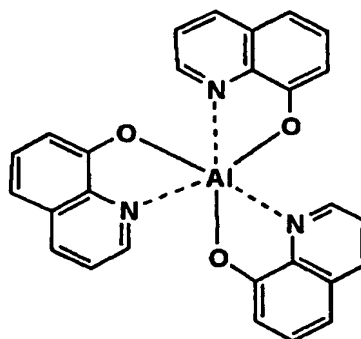
CBP



BC

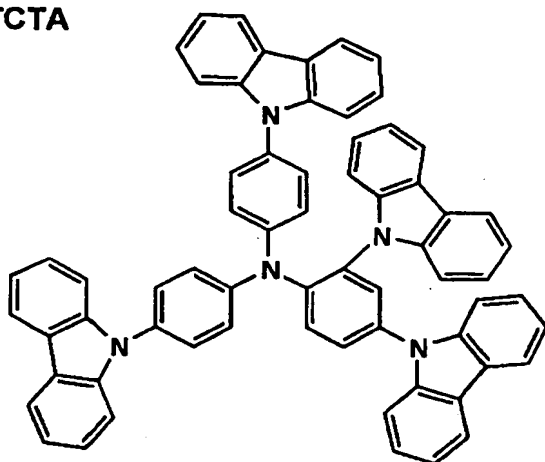


TAZ

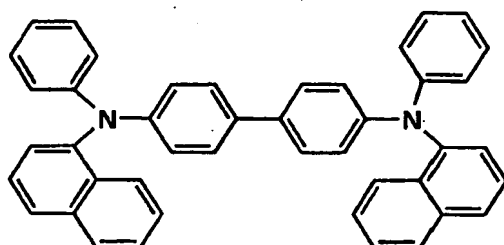
Alq₃

10

TCTA



20

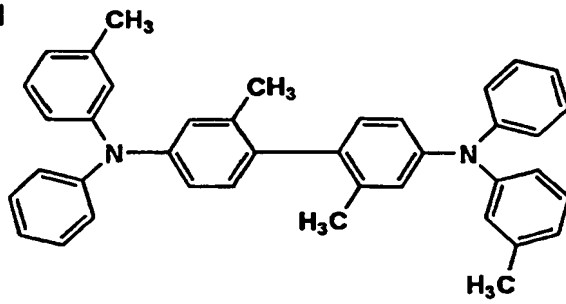
 α -NPD

30

40

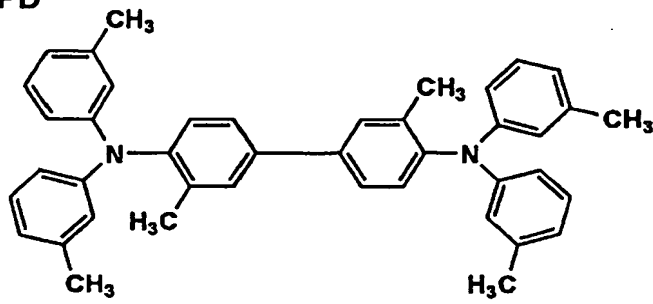
[0091]
[化5]

TPD1

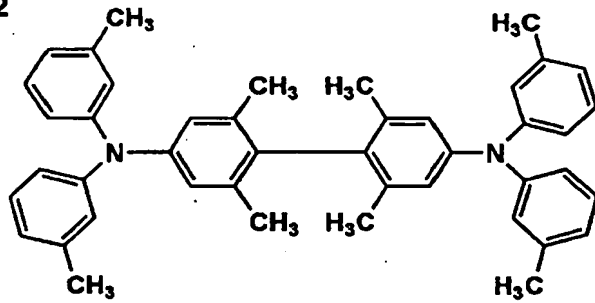


10

HMTPD

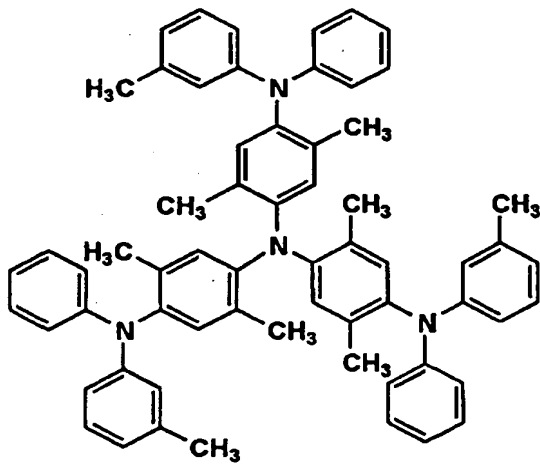


TPD2



20

m-MTDATXA

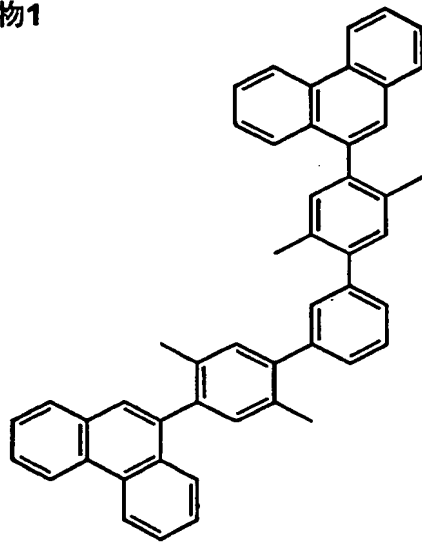


30

40

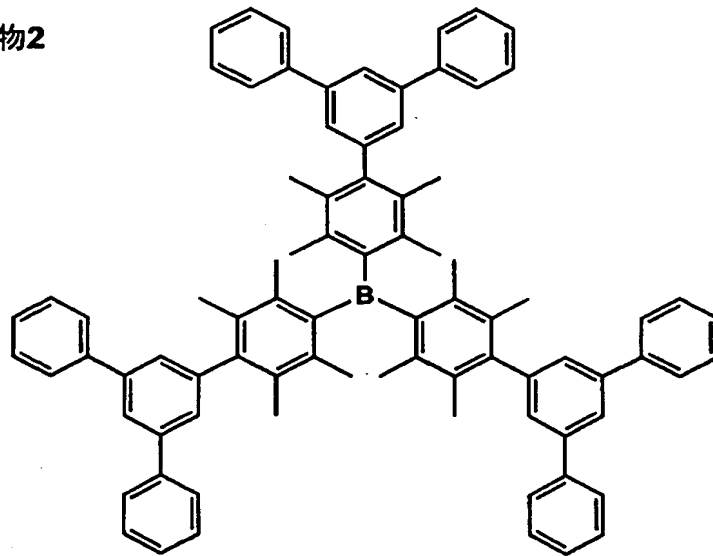
【0092】
【化6】

化合物1



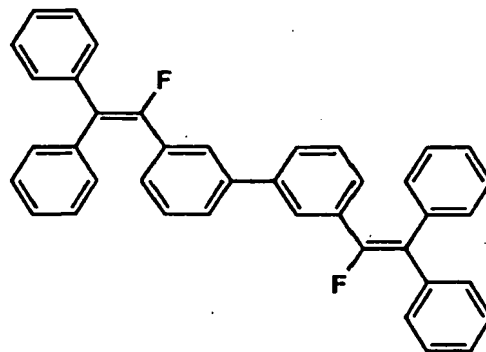
10

化合物2



20

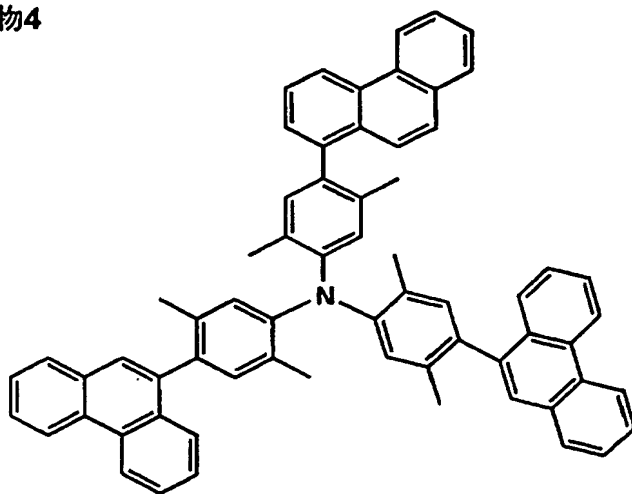
化合物3



40

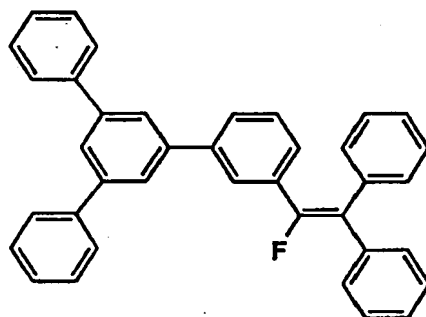
【0093】
【化7】

化合物4



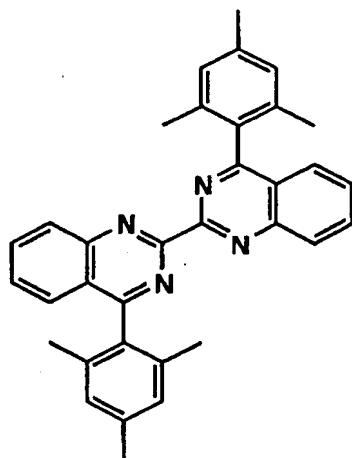
10

化合物5



20

化合物6



30

40

【0094】

〈有機EL素子の特性評価〉

上記作製した各有機EL素子を、温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下で10V直流電圧印加による連続点灯を行い、発光輝度 (cd/m^2) および発光輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は、有機EL素子OLED1の発光輝度を100とした時の相対値で表し、発光輝度の半減時間は有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1の発光輝度の半減

50

時間を100とした相対値で表した。なお、発光輝度 (cd/m^2) は、ミノルタ製CS-1000を用いて測定した。

【0095】

以上により得られた結果を表3に示す。

【0096】

【表3】

有機EL素子 番号	各評価結果		備 考
	相対発光輝度	相対半減時間	
1	100	100	比較例
2	105	80	比較例
3	105	83	比較例
4	110	107	比較例
5	112	100	比較例
6	110	95	比較例
7	148	172	本発明
8	145	153	本発明
9	149	190	本発明
10	155	170	本発明
11	149	173	本発明
12	141	148	本発明
13	144	145	本発明
14	158	195	本発明
15	160	194	本発明
16	150	162	本発明
17	163	170	本発明
18	165	173	本発明

【0097】

表1、表3より明らかなように、本発明に係る正孔輸送材料、発光材料、正孔ブロック材料からなる本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、比較例に対して、発光輝度と発光寿命が両立された良好な性能を有していることが分かる。

【0098】

実施例2

実施例1に記載の有機EL素子OLED7～OLED18の作製において、りん光発光化合物をIr-10に代えて、それぞれIr-1、Ir-9を用いた以外は同様にして、有機EL素子OLED7G～OLED18G、及び有機EL素子OLED7R～OLED18Rを作製し、実施例1と同様の方法で発光輝度及び半減時間を評価した結果、本発明の各有機EL素子は実施例1と同様の効果を確認することができた。なお、Ir-1を用いた素子からは緑色の発光が、Ir-9を用いた素子からは赤色の発光が得られた。

【0099】

【発明の効果】

本発明により、発光輝度に優れ、かつ長寿命な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができた。